

Japanese Patent Laid-open No. 2002-363222 A

Publication date : December 18, 2002

Applicant : Central Glass Co., Ltd.

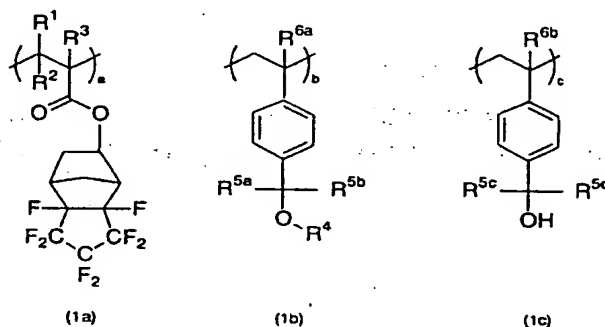
Title : POLYMER COMPOUND, RESIST MATERIAL, AND PATTERN

## 5 FORMATION METHOD

[Claim 1] A polymer compound comprising repeating units of the following general formulae (1a), (1b), and (1c):

[Chemical Formula 1]

10



(1)

(wherein,  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  represent a hydrogen atom, a fluorine atom or a linear, branched or cyclic alkyl group or fluorinated alkyl group having 1 to 20 carbon atoms.  $R^4$  represents one or a plurality of substituents selected from acid labile groups, close adhesive groups and linear, branched or cyclic alkyl groups or fluorinated alkyl groups having 1 to 20 carbon atoms, and contains at least partially an acid labile group.  $R^{5a}$ ,  $R^{5b}$ ,  $R^{5c}$ , and  $R^{5d}$  represents a hydrogen atom, fluorine atom, methyl group or fluorinated methyl group, and at least one of  $R^{5a}$  and  $R^{5b}$  and at least one of  $R^{5c}$  and  $R^{5d}$  contain a trifluoromethyl group.  $R^{6a}$  and  $R^{6b}$  represent a hydrogen atom, methyl group or fluorinated methyl group.).

[Claim 2] The polymer compound according to Claim 1, wherein  $R^3$  represent a linear fluorinated alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, in the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

repeating unit of the formula (1a).

[Claim 3] The polymer compound according to Claim 2, wherein R<sup>3</sup> represent a trifluoromethyl group.

[Claim 4] A resist material comprising the polymer compound according to any one of Claims 1 to 3.

[Claim 5] A chemical amplification positive resist material comprising (A) the polymer compound according to any one of Claims 1 to 3, (B) an organic solvent, and (C) an acid generator.

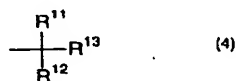
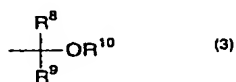
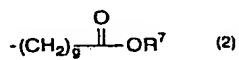
[Claim 6] The resist material according to Claim 5, further comprising a basic compound.

[Claim 7] The resist material according to Claim 5 or 6, further comprising a solution inhibitor.

[0017] The acid labile group and close adhesive group represented by R<sup>4</sup> will be described next. According to the present invention, it is necessary to use an acid labile group as an essential component of R<sup>4</sup>, for simultaneously satisfying the transparency, dry etching resistance and resist sensitivity of a polymer compound. The acid labile group is variously selected, and preferably selected particularly from groups of the following general formulae (2) to (4), and the like.

[0018]

[Chemical Formula 3]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0019]

In the formulae,  $R^7$  and  $R^{10}$  represent a mono-valent hydrocarbon group such as a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, or the like, and  $R^8$  and  $R^9$  represent a hydrogen atom or linear,  
5 branched or cyclic alkyl group having 1 to 20 carbon atoms.  $R^{11}$  to  $R^{13}$  represent a mono-valent hydrocarbon group such as a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, or the like, and some hydrogen atoms may be substituted with fluorine atoms.  $R^7$  to  $R^{13}$  may contain hetero atoms such as oxygen, sulfur, nitrogen, fluorine and the like.  $R^8$  and  $R^9$ ,  $R^8$   
10 and  $R^{10}$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  and  $R^{12}$ ,  $R^{11}$  and  $R^{13}$ , and  $R^{12}$  and  $R^{13}$  may respectively bond to form rings.  $g$  is 0 or more and 6 or less.

[0020]

Constitutions described below are more preferable. In the general formula (2),  $R^7$  represents a tertiary alkyl group having 4 to 20 carbon atoms,  
15 preferably 4 to 15 carbon atoms, and specific examples of the general formula (2) include a tert-butoxycarbonyl group, tert-butoxycarbonylmethyl group, tert-amylloxycarbonyl group, tert-amylloxycarbonylmethyl group, 1,1-diethylpropyloxycarbonyl group, 1,1-diethylpropyloxycarbonylmethyl group, 1-ethylcyclopentyloxycarbonyl group, 1-ethylcyclopentyloxycarbonylmethyl  
20 group, 1-ethyl-2-cyclopentenylloxycarbonyl group, 1-ethyl-2-cyclopentenylloxycarbonylmethyl group, 1-ethoxyethoxycarbonylmethyl group, 2-tetrahydropyranyloxycarbonylmethyl group, 2-tetrahydrofuranyloxycarbonylmethyl group, and the like.

[0021]

25 In the general formula (3),  $R^8$  and  $R^9$  represent a hydrogen atom or

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

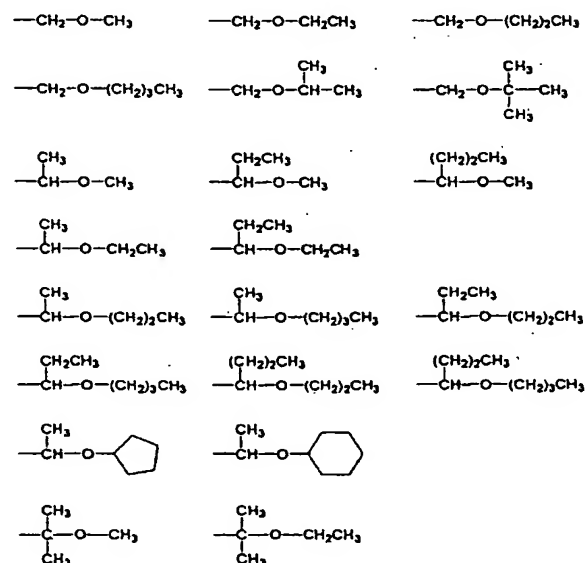
linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 18 carbon atoms, preferably 1 to 10 carbon atoms, and specific examples thereof include a methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, sec-butyl group, tert-butyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, 2-ethylcyclohexyl group, n-octyl group, and the like.  $R^{10}$  represents a mono-valent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, preferably 1 to 10 carbon atoms and optionally containing a hetero atom such as an oxygen atom and the like, and listed are linear, branched and cyclic alkyl groups and those obtained by substitution of some hydrogen atoms in these alkyl groups with a hydroxyl group, alkoxy group, oxo group, amino group or alkylamino group.

[0022]

Specific examples of the substituent of the general formula (3) include those represented by the following general formulae. That is, specific examples of the cyclic group include tetrahydrofuran-2-yl group, 2-methyltetrahydrofuran-2-yl group, tetrahydropyran-2-yl group, and 2-methyltetrahydropyran-2-yl group, and specific examples of the linear or branched group include groups described below. Of them, preferable are an ethoxyethyl group, butoxyethyl group, and ethoxypropyl group.

[0023]

20 [Chemical Formula 4]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



[0024]

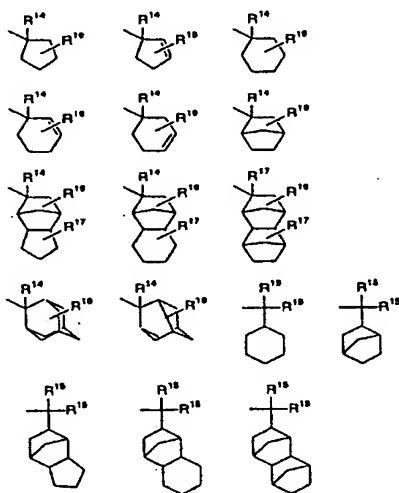
The tertiary alkyl group of the general formula (4) include a tert-butyl group, triethylcarbyl group, 1-ethylnorbornyl group, 1-methylcyclohexyl group, 1-ethylcyclopentyl group, 2-(2-methyl)adamantly group, 2-(2-ethyl)adamantly group, tert-amyl group, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-methyl-isopropyl group, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-cyclohexyl-isopropyl group, and the like, and additionally, groups described below are specifically listed.

[0025]

[Chemical Formula 5]

10

15



[0026]

20

25

In the formula, R<sup>12</sup> represents a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, R<sup>13</sup> represents a linear, branched or cyclic alkyl group having 2 to 6 carbon atoms, R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> represent a hydrogen atom, mono-valent hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms and optionally containing a hetero atom or mono-valent hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms which may be present via a hetero atom. In this case, the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

hetero atom includes an oxygen atom, sulfur atom, and nitrogen atom, and may be contained or intervened in the form such as -OH, -OR<sup>16</sup>, -O-, -S-, -S(=O)-, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>16</sup>, -N(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>, -NH-, -NR<sup>16</sup>-, and the like. R<sup>16</sup> represents a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to 10 carbon atoms.

5 [0027]

Specific examples of R<sup>12</sup> include a methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n-butyl group, sec-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, cyclopropyl group, cyclopropylmethyl group, cyclobutyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, and the like. Specific examples of R<sup>13</sup> include an ethyl group, propyl group, isopropyl group, n-butyl group, sec-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, cyclopropyl group, cyclopropylmethyl group, cyclobutyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, and the like. Used as R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> are, in addition to a hydrogen atom, linear, branched and cyclic alkyl groups, hydroxyalkyl groups, alkoxyalkyl group, alkoxy groups, and the like, and specific examples thereof include a methyl group, hydroxymethyl group, ethyl group, hydroxyethyl group, propyl group, isopropyl group, n-butyl group, sec-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, methoxy group, methoxymethoxy group, ethoxy group, tert-butoxy group, and the like.

20 [0097]

[Examples]

The present invention will be explained below in detail with reference to examples and synthesis examples, however, the invention is not limited thereto.

25 [Synthesis Example 1]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Copolymerization with monomer 1 described below, monomer 2 described below and monomer 3 described below

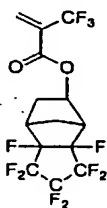
In a 500 mL flask, 25.1 g of a monomer 1 described below, 18.8 g of a monomer 2 described below and 21.6 g of a monomer 3 described below were dissolved in 200 mL of toluene, and oxygen in the system was sufficiently removed, then, 0.6 g of an initiator AIBN (azobisisobutyronitrile) was charged, and the mixture was heated up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

[0098]

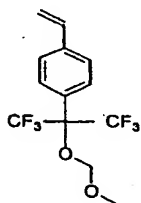
For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured into hexane, and the resulted polymer was precipitated. Further, the resulted polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of hexane to cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated twice, then, the polymer was separated and dried. 45.0 g of thus obtained white polymer could be confirmed to be a polymer having a weight-average molecular weight measured by a light scattering method of 13,000 g/mol, and having a dispersion (=Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.4. The resulted polymer had a mol content ratio of monomer 1: monomer 2: monomer 3 of 31:29:40 by <sup>1</sup>H-NMR measurement results.

[0099]

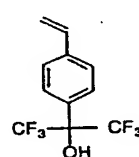
[Chemical Formula 11]



Monomer 1



Monomer 2



Monomer 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0100]

[Synthesis Example 2]

Copolymerization of monomer 1, monomer 4 described below and monomer 3

5 In a 500 mL flask, 13 g of a monomer 1, 21.6 g of a monomer 4 described below and 32.4 g of a monomer 3 were dissolved in 200 mL of toluene, and oxygen in the system was sufficiently removed, then, 0.6 g of an initiator AIBN was charged, and the mixture was heated up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

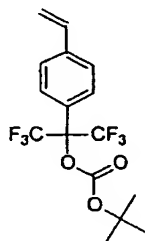
10 [0101]

For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured into hexane, and the resulted polymer was precipitated. Further, the resulted polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of hexane to cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated twice, then, the polymer was separated and dried. 52 g of thus obtained white polymer could be confirmed to be a polymer having a weight-average molecular weight measured by a light scattering method of 14,000 g/mol, and having a dispersion (=Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.4. It was found that the resulted polymer had a mol content ratio of monomer 1: monomer 4: monomer 3 of 10:32:58 by <sup>1</sup>H-NMR measurement results.

20

[0102]

[Chemical Formula 12]



Monomer 4

25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



[0103]

[Synthesis Example 3]

Copolymerization of monomer 5 described below, monomer 4,  
monomer 6 described below and monomer 3

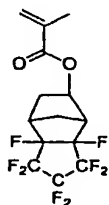
- 5 In a 500 mL flask, 14.6 g of a monomer 5 described below, 14.4 g of a  
monomer 4, 12.2 g of a monomer 6 described below and 21.6 g of a monomer  
3 were dissolved in 200 mL of toluene, and oxygen in the system was  
sufficiently removed, then, 0.5 g of an initiator AIBN was charged, and the  
mixture was heated up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

10 [0104]

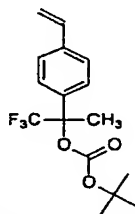
- For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured  
into hexane, and the resulted polymer was precipitated. Further, the resulted  
polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of hexane to  
cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated twice, then, the  
15 polymer was separated and dried. 44 g of thus obtained white polymer could  
be confirmed to be a polymer having a weight-average molecular weight  
measured by a light scattering method of 14,000 g/mol, and having a  
dispersion (=Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.5. It was found  
that the resulted polymer had a mol content ratio of monomer 5: monomer 4:  
20 monomer 6: monomer 3 of 21:21:19:39 by <sup>1</sup>H-NMR measurement results.

[0105]

[Chemical Formula 13]



Monomer 5



Monomer 6

25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0106]

[Synthesis Example 4]

Copolymerization of monomer 1, monomer 4, monomer 3, and monomer 7 described below

5            In a 500 mL flask, 13 g of a monomer 1, 21.6 g of a monomer 4 described below, 32.4 g of a monomer 3 and 5 g of a monomer 7 were dissolved in 200 mL of toluene, and oxygen in the system was sufficiently removed, then, 0.6 g of an initiator AIBN was charged, and the mixture was heated up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

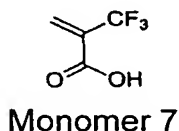
10    [0107]

For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured into hexane, and the resulted polymer was precipitated. Further, the resulted polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of hexane to cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated twice, then, the  
15    polymer was separated and dried. 52 g of thus obtained white polymer could be confirmed to be a polymer having a weight-average molecular weight measured by a light scattering method of 14,000 g/mol, and having a dispersion (=Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.4. It was found that the resulted polymer had a mol content ratio of monomer 1: monomer 4:  
20    monomer 3: monomer 7 of 10:30:54:6 by <sup>1</sup>H-NMR measurement results.

[0108]

[Chemical Formula 14]

25



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0109]

[Comparative Example 1]

Copolymerization of monomer 8 described below, monomer 3

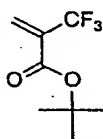
In a 500 mL flask, 12 g of a monomer 8 described below and 37g of a  
5 monomer 3 were dissolved in 200 mL of toluene, and oxygen in the system  
was sufficiently removed, then, 0.6 g of an initiator AIBN was charged, and the  
mixture was heated up to 60°C to cause a polymerization reaction for 24 hours.

[0110]

For purifying the resulted polymer, the reaction mixture was poured  
10 into hexane, and the resulted polymer was precipitated. Further, the resulted  
polymer was dissolved in tetrahydrofuran and poured into 10 L of hexane to  
cause precipitation of a polymer, this procedure was repeated twice, then, the  
polymer was separated and dried. 39 g of thus obtained white polymer could  
be confirmed to be a polymer having a weight-average molecular weight  
15 measured by a light scattering method of 15,000 g/mol, and having a  
dispersion (=Mw/Mn) measured by a GPC elution curve of 1.4. It was found  
that the resulted polymer had a mol content ratio of monomer 8: monomer 3 of  
34:66 by <sup>1</sup>H-NMR measurement results. This combination of  
copolymerization is a combination of an acid labile monomer 8 having no cyclic  
20 structure with fluorine-containing styrene carrying no acid labile group, and  
apparently different from polymer compositions of the present invention.

[0111]

[Comparative Example 15]



Monomer 8

25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0112]

[Evaluation Example]

Measurement of polymer permeability

1 g of the resulted polymer was dissolved sufficiently in 20 g of  
5 propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA), and filtrated through a  
filter of 0.2  $\mu\text{m}$  to prepare a polymer solution. As a comparative polymer,  
prepared was a polymer obtained by substitution of 30% of hydroxyl groups of  
mono-dispersed polyhydroxystyrene having a dispersion ( $M_w/M_n$ ) of 1.10 with  
tetrahydropyranyl groups, and this was used as a polymer for Comparative  
10 Example 2. Likewise, polymethyl methacrylate having a molecular weight of  
15,000 and a dispersion of 1.7 was used as a comparative polymer 2 and a  
novolak polymer having a meta/para ratio of 40/60, having a molecular weight  
of 9,000 and a dispersion of 2.5 was used as a polymer for Comparative  
Example 3, and a polymer solution was prepared in the same manner as  
15 described above.

[0113]

The polymer solution was applied on a  $\text{MgF}_2$  substrate by spin coating,  
then, baked at 100°C for 90 seconds using a hot plate, to form a polymer  
membrane having a thickness of 100 nm on the  $\text{MgF}_2$  substrate. This  
20 substrate was installed on a vacuum ultraviolet photometer (VUV-200S,  
manufactured by JASCO Corporation,), and permeabilities at 248 nm, 193 nm,  
and 157 nm were measured. The measurement results are shown in Table 1.

[0114]

Resist preparation and exposure

25 Resist liquid was prepared by an ordinary method using the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



above-mentioned polymers and components shown below in amounts shown in Table 2. The resulted resist liquid was then spin-coated on a silicon wafer obtained by forming a membrane of DUV-30 (manufactured by Brewer Science) having a thickness of 55 nm, then, this was baked at 100°C for 90  
5 seconds using a hot plate, to regulate the thickness of the resist to 200 nm.

This was exposed while changing light exposure by a F<sub>2</sub> excimer laser (VUVES, manufactured by Lithotech), and immediately after exposure, it was baked at 120°C for 90 seconds, and developed in a 2.38% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution for 60 seconds, and the correlation of the light  
10 exposure and membrane remaining ratio was measured. The light exposure when the membrane thickness was 0 was represented by Eth, and resist sensitivity and inclination tan  $\theta$  at this point represented by  $\gamma$  were measured.

[0115]

#### Test of dry etching resistance

15 10 g of PGMEA was dissolved in 2 g of a polymer and filtrated through a filter of 0.2  $\mu$ m size to give a polymer solution which was spin-coated on a Si substrate to form a film having a thickness of 300 nm, which was evaluated under two system conditions.

[0116]

20 (1) Etching test with CHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>-based gas

A difference in thickness of a polymer membrane before and after etching was measured, using a dry etching apparatus TE-8500P manufactured by Tokyo Electron Limited.

Chamber pressure 40.0 Pa

25 RF power 1,300 W

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Gap	9 mm
CHF <sub>3</sub> gas flow rate	30ml/min
Ar gas flow rate	30ml/min
Time	60 sec

5 [0117]

(2) Etching test with Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>-based gas

A difference in thickness of a polymer membrane before and after etching was measured, using a dry etching apparatus L-507D-L manufactured by Anelva Corporation.

10	Chamber pressure	40.0 Pa
	RF power	300 W
	Gap	9 mm
	Cl <sub>2</sub> gas flow rate	30ml/min
	BCl <sub>3</sub> gas flow rate	30ml/min
15	CHF <sub>3</sub> gas flow rate	100ml/min
	O <sub>2</sub> gas flow rate	2ml/min
	Time	60 sec

[0118]

20

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Table 1]

Polymer	Permeability (%)	Permeability (%)	Permeability (%)
	248 nm	193 nm	157 nm
Synthesis Example 1	99	84	60
Synthesis Example 2	99	85	58
Synthesis Example 3	99	83	56
Synthesis Example 4	99	86	59
Comparative Example 1	99	89	49
Comparative Example 2	90	5	15
Comparative Example 3	82	6	17

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363222

(P2002-363222A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	2 H 0 2 5
220/22		220/22	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
		審査請求 未請求 請求項の数9	O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2001-170197(P2001-170197)

(22) 出願日 平成13年6月5日 (2001. 6. 5)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

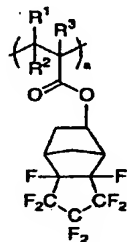
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

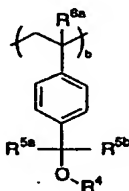
(57) 【要約】

【課題】 新規な高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

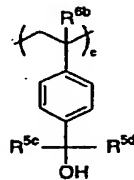
【解決手段】 下記一般式 (1 a)、(1 b) 及び (1 c) \*



(1a)



(1b)



(1c)

\* c) の繰返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

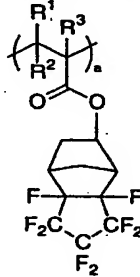
【化1】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R<sup>4</sup>は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基から選ばれた1種または複数の置換基で

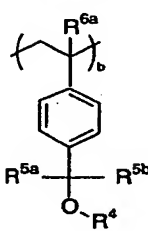
あり、少なくとも一部に酸不安定基を含有する。R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>5c</sup>及びR<sup>5d</sup>は水素原子、フッ素原子、メチル基、フッ素化されたメチル基であり、かつR<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>の少なくとも一方、およびR<sup>5c</sup>、R<sup>5d</sup>の少なくとも一方にトリフルオロメチル基を含有する。R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>は水素原子またはメチル基である。)

## 【特許請求の範囲】

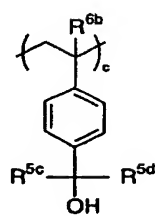
【請求項1】 下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)の繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子\*



(1a)



(1b)



(1c)

(1)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R<sup>4</sup>は酸不安定基、密着性基、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基から選ばれた1種または複数の置換基であり、少なくとも一部に酸不安定基を含有する。R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>5c</sup>及びR<sup>5d</sup>は水素原子、フッ素原子、メチル基、フッ素化されたメチル基であり、かつR<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>の少なくとも一方、およびR<sup>5c</sup>、R<sup>5d</sup>の少なくとも一方にトリフルオロメチル基を含有する。R<sup>6a</sup>、R<sup>6b</sup>は水素原子、メチル基、フッ素化されたメチル基である。)

【請求項2】 式(1a)の繰り返し単位において、R<sup>3</sup>が炭素数1～8の直鎖状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【請求項3】 R<sup>3</sup>がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項5】 (A) 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

【請求項7】 更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

【請求項8】 (1) 請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 前記高エネルギー線がF<sub>2</sub>レーザー、Ar<sub>2</sub>レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

\*化合物。

【化1】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィーにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)。また、i線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0003】 ArF(193nm)では、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要な耐ドライエッチング性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。

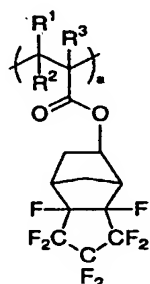
【0004】 F<sub>2</sub>(157nm)に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアク



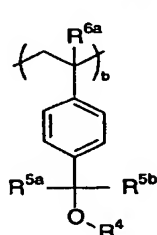
リル樹脂ではほとんど光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF<sub>2</sub>(157nm)、Kr<sub>2</sub>(146nm)、KrAr(134nm)、Ar<sub>2</sub>(121nm)等の真空紫外光における透過率に優れたレジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

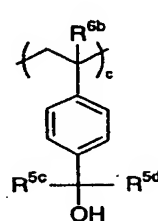
【0006】



(1a)



(1b)



(1c)

(1)

【0009】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R<sup>4</sup>は酸不安定基、密着性基、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基から選ばれた1種または複数の置換基であり、少なくとも一部に酸不安定基を含有する。R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>5c</sup>及びR<sup>5d</sup>は水素原子、フッ素原子、メチル基、フッ素化されたメチル基であり、かつR<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>の少なくとも一方、およびR<sup>5c</sup>、R<sup>5d</sup>の少なくとも一方にトリフルオロメチル基を含有する。R<sup>6a</sup>、R<sup>6b</sup>は水素原子、メチル基またはフッ素化されたメチル基である。

(2) 式(1a)の繰返し単位において、R<sup>3</sup>が炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする(1)記載の高分子化合物。

(3) R<sup>3</sup>がトリフルオロメチル基であることを特徴とする(2)記載の高分子化合物。

(4) (1)乃至(3)のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【0010】(5) (A) (1)乃至(3)のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

(6) 更に塩基性化合物を含有する(5)記載のレジ

\*【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、特定の環状構造を側鎖に有した含フッ素アクリル酸エステル系モノマーと、やはり環状構造として芳香族環を含有した含フッ素スチレンを必須の組み合わせとした共重合体を用いることにより、透明性が飛躍的に向上する上に高い耐ドライエッチング性も確保できる化学増幅レジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】すなわち、本発明は、下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

(1) 下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)の繰返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【0008】

【化2】

ト材料。

(7) 更に溶解阻止剤を含有する(5)又は(6)記載のレジスト材料。

【0011】(8) ①(4)乃至(7)のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、②次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、③必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

(9) 前記高エネルギー線がF<sub>2</sub>レーザー、Ar<sub>2</sub>レーザー、又は軟X線であることを特徴とする(8)記載のパターン形成方法。

【0012】すなわち、本発明者らの検討によれば、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかっている。実際、最近になってα位にCF<sub>3</sub>を含有した酸不安定性のアクリル酸エステルと含フッ素スチレンを共重合させたレジスト樹脂が新しいプラットフォームとして提案されている(SPIE-The International Society for Optical Engineering 2001)。

【0013】しかしながら、従来のα位にCF<sub>3</sub>を含有した酸不安定性のアクリル酸エステルはtert-ブチル基

などの脂肪族系官能基を導入していることから、その構成単位における耐ドライエッチング性が不十分であり、その結果、高分子全体の耐ドライエッチング性も十分でない欠点を有している。そこでアクリル酸エステル側の鎖に特定の含フッ素環状化合物を導入させ、かつ環状構造として芳香族を含有した含フッ素スチレン、さらに該含フッ素スチレンに酸不安定基を導入させた成分を必須として共重合することで高い透明性と高い耐ドライエッチング性を兼ね備えたレジストとなることを見出し、本発明を完成させたものである。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、一般式(1a)、

(1b)及び(1c)の繰り返し単位を含有するものである。(1a)は透明性と耐ドライエッチング性を両立するために特定の含フッ素環状構造を導入したものである。例えば、非フッ素系の環状構造を有する化合物と比較すると耐ドライエッチング性を維持したまま透明性を著しく増加させる効果がある。また、(1b)、(1c)は透明性、耐ドライエッチング性をかねそなえた酸不安定基、密着性基として働く。すなわち、特定の含フッ素スチレン構造を必要とする。

【0015】一般式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 $R^4$ は酸不安定基、密着性基、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基から選ばれた1種または複数の置換基であり、少なくとも一部に酸不安定基を含有する。 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^{5c}$ 及び $R^{5d}$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、フッ素化されたメチル基であり、かつ $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ の少なくとも一方、および $R^{5c}$ 、 $R^{5d}$ の少なくとも一方にトリフルオロメチル基を含有する。

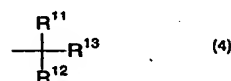
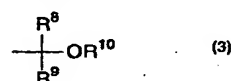
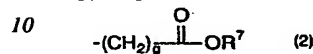
$R^{6a}$ 、 $R^{6b}$ は水素原子、メチル基またはフッ素化されたメチル基である。

【0016】この場合、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*tert*-プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が例示でき、特に炭素数1~12、とりわけ炭素数1~10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基等が挙げられる。

【0017】次に、 $R^4$ で表される酸不安定基及び密着性基について説明する。本発明によると、高分子化合物の透明性、耐ドライエッチング性、及びレジスト感度を両立させるために、 $R^4$ の必須成分として酸不安定基を用いる必要がある。その酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式(2)~(4)で示される基等であることが好ましい。

#### 【0018】

##### 【化3】



【0019】式中、 $R^7$ 、 $R^{10}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の一価炭化水素基であり、 $R^8$ 、 $R^9$ は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 $R^{11}$ ~ $R^{13}$ は、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の一価炭化水素基であり、一部の水素がフッ素で置換されていてもよい。 $R^7$ ~ $R^{13}$ は、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよい。 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^8$ と $R^{10}$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ 、 $R^{11}$ と $R^{13}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。また $g$ は0以上6以下である。

【0020】より好ましくは次の通りである。一般式(2)において、 $R^7$ は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基を示し、一般式(2)の具体例としては、*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0021】一般式(3)において、 $R^8$ 、 $R^9$ は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルシクロ

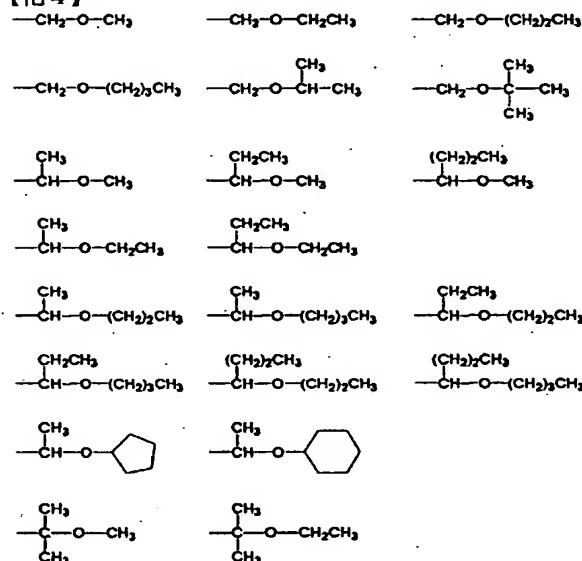
7

ヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 $R^{10}$ は炭素数1~20、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの酸素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基に置換されたものを挙げることができる。

【0022】一般式(3)で示される置換基の具体例としては、下記一般式に示すようなものが挙げられる。すなわち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基、直鎖状又は分岐状のものとしては具体的に下記の基が例示できる。このうち、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

## 【0023】

## 【化4】

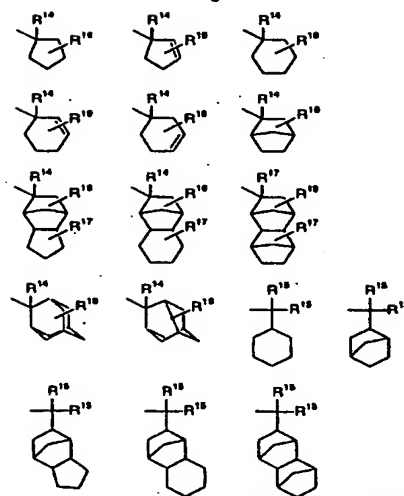


【0024】一般式(4)に示される三級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、*tert*-アミル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-イソプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す基を具体的に挙げることができる。

## 【0025】

## 【化5】

8



10

20

30

40

50

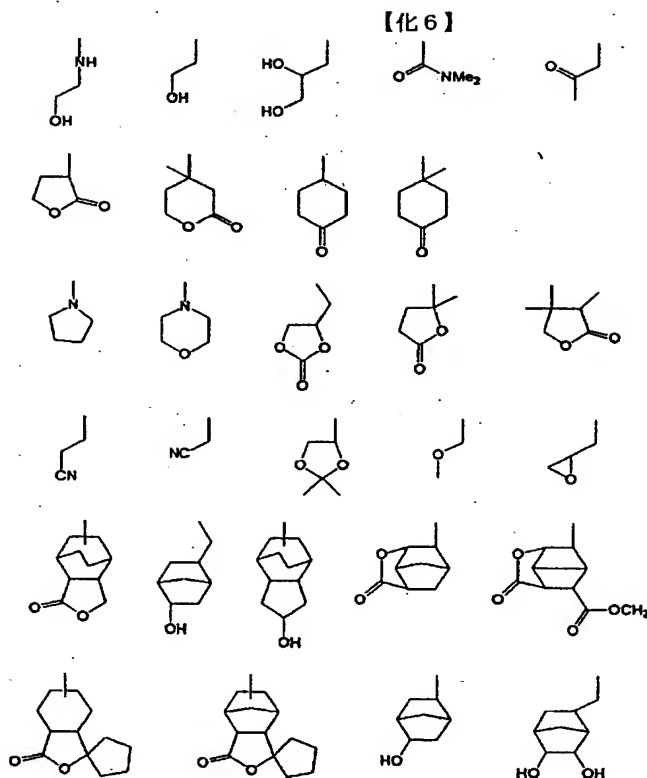
【0026】式中、 $R^{12}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{13}$ は炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は酸素原子、炭素数1~6のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基、又は炭素数1~6のヘテロ原子を介してもよい一価炭化水素基を示す。この場合、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができる、 $\text{---OH}$ 、 $\text{---OR}^{16}$ 、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---S(=O)---}$ 、 $\text{---NH}_2$ 、 $\text{---NHR}^{16}$ 、 $\text{---N(R}^{16}\text{)}_2$ 、 $\text{---NH---}$ 、 $\text{---NR}^{16}---$ などの形態で含有又は介在することができる。 $R^{16}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

【0027】 $R^{12}$ の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 $R^{13}$ の具体例としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ としては、酸素原子の他には直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基等が用いられ、その具体例としては、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を例示できる。

【0028】次に、 $R^4$ で表される密着性基について説明する。 $R^4$ としてはその一部に酸不安定基を用いていれば、その他の成分として密着性基を導入することができる。その密着性基としては種々選定されるが、特に下記式で示される基等であることが好ましい。

【0029】

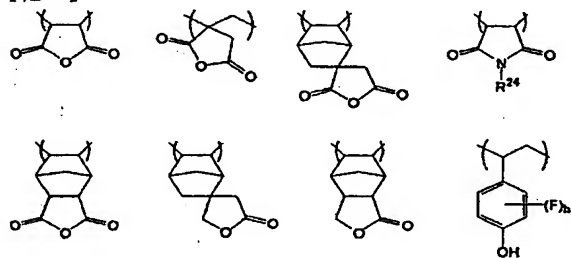
9



【0030】なお、本発明の高分子化合物は、上記の密着性基を $R^4$ に導入する場合にかなりの密着性が得られるが、更に密着性を向上させる点から下式に示すモノマーを共重合させることができる。

【0031】

【化7】



【0032】ここで、 $R^{24}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $0 \leq h \leq 4$ である。

【0033】一般式(1a)、(1b)、(1c)におけるa、b、c成分組成比、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ であるが、 $0.1 < a / (a + b + c) < 0.5$ 、 $0 < b / (a + b + c) < 0.4$ 、 $0.3 < c / (a + b + c) < 0.7$ であることが望ましい。

【0034】この場合、単位(1b)において、 $R^4$ が酸不安定基である単位をb1、 $R^4$ が密着性基である単位をb2、 $R^4$ がフッ素化されたアルキル基等の酸不安

定基及び密着性基以外の基である単位をb3とした場合(但し $b1 + b2 + b3 = b$ )、 $0 < b1 / b < 1$ 、 $0 < b2 / b < 0.5$ 、 $0 < b3 / b < 1$ であることが望ましい。

【0035】なお、 $a + b + c$ は、0.6~1、好ましくは0.7~1であることが望ましく、この場合、 $a + b + c < 1$ であるとき、単位(1a)、(1b)、(1c)以外の単位としては、上記密着性向上モノマーに由来する単位やその他の共重合可能な単位を導入することができ、例えばこの単位を(Q)<sub>h</sub>とすると、 $(a + b + c) / (a + b + c + h)$ は0.6~1、好ましくは0.7~1、 $h / (a + b + c + h)$ は0.4~0、好ましくは0.3~0で、 $a + b + c + h = 1$ とすることができる。ここで、(1a)、(1b)、(1c)以外に使用できる共重合成分としては、上記密着性向上モノマーとして具体的に例示したもの他、種々のアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 位にトリフルオロメチル基を含有したアクリル酸、さらにはこれらのエステル化物として、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びフッ素化されたアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルが好適に採用される。これらの使用目的は種々考えられるが、溶解速度制御、密着性、表面親水化などが挙げられる。

【0036】本発明の高分子化合物を合成する場合、一般式(1a)、(1b)、(1c)で表される単位を形成するモノマー及び必要により上記密着性向上モノマー

を溶媒に溶解させ、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（又は触媒）の種類、開始の方法（光、熱、放射線、プラズマ等）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）等によっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBN等のラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウム等の触媒を用いたアニオン重合、カチオン重合等が一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

【0037】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシビバレート、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5重量%、特に0.01~2重量%が採用される。

【0038】また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でもあるいは2種以上を混合しても使用できる。またドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

【0039】重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0040】このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0041】上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000~1,000,000、特に2,000~100,000とすることが望ましい。

0,000とすることが望ましい。

【0042】なお、本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ボジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

10 【0043】本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ボジ型レジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物（ベース樹脂）、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することが好ましい。この場合、これらレジスト材料に、更に(D) 塩基性化合物、(E) 溶解阻止剤を配合してもよい。

【0044】本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0045】また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセテール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタルイルメチル、エチル-3-ヒドロ

キシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3- (トリフルオロメチル) ブチレート、エチルトリフルオロビルベート、s e c -エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ (2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ (2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサニオニク) 酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサノナン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トリフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ (1, 2-ジメチルシクロ

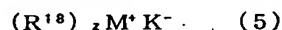
ヘキサン)、パーフルオロ (1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン等が挙げられる。

10 【0046】これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0047】上記溶媒の配合量が、ベース樹脂100部 (重量部、以下同じ) に対し200~10,000部、特に300~5,000部とすることが好ましい。

20 【0048】(C) 成分の酸発生剤としては、下記一般式 (5) のオニウム塩、式 (6) のジアゾメタン誘導体、式 (7) のグリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0049】酸発生剤として用いられるオニウム塩の一般式は下記式 (5) で示される。



30 (式中、 $R^{18}$ はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 $M^+$ はヨードニウム又はスルホニウムを表し、 $K^-$ は非求核性対向イオンを表し、 $z$ は2又は3である。)

【0050】 $R^{18}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキシシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、 $p$ -メトキシフェニル基、 $m$ -メトキシフェニル基、 $o$ -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 $p$ -tert-ブトキシフェニル基、 $m$ -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。

40 【0051】アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホ

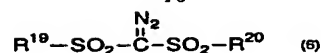
ネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0052】オニウム塩の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス (p-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボルニル) メチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、エチレンビス [メチル (2-オキソシクロペンチル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等が挙げられる。

【0053】次に、ジアゾメタン誘導体は下記式 (6) で示される。

【0054】

【化8】



【0055】(式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基、又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0056】 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

【0057】アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

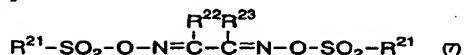
【0058】ジアゾメタン誘導体の具体例としては、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

【0059】また、グリオキシム誘導体は下記式 (7) で示される。

【0060】



## 【化9】



【0061】(式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を示す。)

【0062】 $R^{21} \sim R^{23}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0063】グリオキシム誘導体の具体例としては、ビス- $O$ -( $p$ -トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -( $p$ -トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス- $O$ -( $p$ -トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- $O$ -( $p$ -トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオリオキシム、ビス- $O$ -( $p$ -トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオリオキシム、ビス- $O$ -( $n$ -ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -( $n$ -ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス- $O$ -( $n$ -ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- $O$ -( $n$ -ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオリオキシム、ビス- $O$ -( $n$ -ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオリオキシム、ビス- $O$ -(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -( $tert$ -ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -(パーフルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -(シクロヘキサンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -( $p$ -フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -( $p$ - $tert$ -ブチルベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -(キシレンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -(カンファースルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0064】その他に用いられる酸発生剤としては、例えば、2-シクロヘキシルカルボニル-2-( $p$ -トル

エンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-( $p$ -トルエンスルホニル)プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、 $p$ -トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、 $p$ -トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス( $p$ -トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イソトリフレート、フタルイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリフルスルホネート等のイミドイソスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0065】以上記載した酸発生剤のうち、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸( $p$ - $tert$ -ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス( $p$ - $tert$ -ブトキシフェニル)スルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸( $p$ - $tert$ -ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸トリス( $p$ - $tert$ -ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $p$ -トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $n$ -ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $sec$ -ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $n$ -プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス( $tert$ -ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- $O$ -( $p$ -トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $O$ -( $n$ -ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロ



ファイルの微調整を行うことが可能である。

【0066】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.2～15部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0067】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0068】このような塩基性化合物としては、アンモニウム、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0069】第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0070】第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0071】第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチ

ルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0072】混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0073】芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

【0074】複素環アミン類の具体例としては、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等のピロリン誘導体、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等のピリジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘

導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0075】カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。

【0076】スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

【0077】水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トリオパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

【0078】アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

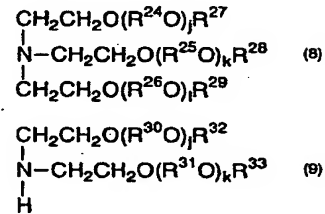
【0079】イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0080】更には、下記一般式(8)及び(9)で示

される塩基性化合物を配合することもできる。

【0081】

【化10】



【0082】(式中、 $\text{R}^{24} \sim \text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 $\text{R}^{27}$ と $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ と $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{30}$ と $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{29}$ と $\text{R}^{30}$ と $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ と $\text{R}^{33}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

j、k、lはそれぞれ0~20の整数である。但し、j、k、l=0のとき、 $\text{R}^{24} \sim \text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ は水素原子を含まない。)

【0083】ここで、 $\text{R}^{24} \sim \text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0084】また、 $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであつてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0085】 $\text{R}^{29}$ と $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{29}$ と $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{30}$ と $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{29}$ と $\text{R}^{30}$ と $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ と $\text{R}^{33}$ が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

j、k、lはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0086】上記式(8)、(9)の化合物の具体例としては、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-((2-メトキシエトキシ)メトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシ

エトキシ) エチル] アミン、トリス {2- (1-エトキシプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2- { (2-ヒドロキシエトキシ) エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ [8. 8. 8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。

【0087】上記の塩基性化合物の中では特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス {2- (メトキシメトキシ) エチル] アミン、トリス [2- (2-メトキシエトキシ) エチル] アミン、トリス [2- { (2-メトキシエトキシ) メチル] エチル] アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0088】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は前ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0089】(E) 成分の溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでよい。

【0090】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4, 4'- (1-メチルエチリデン) ビスフェノール、[1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジオール] -2, 2'-メチレンビス [4-メチルフェノール]、4, 4'-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) 吉草酸、トリス (4'-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1, 1-トリス (4'-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-ヒドロキシフェニル) エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3, 3'-ジフルオロ [ (1, 1'-ビフェニル) -4, 4'-ジオール]、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ [ (1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジオール]、4, 4'- [2, 2, 2-トリフルオロ-1- (トリフルオロメチル) エチリデン] ビスフェノール、4, 4'-メチレンビス [2-フルオロフェノール]、

2, 2'-メチレンビス [4-フルオロフェノール]、4, 4'-イソプロピリデンビス [2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス [2-フルオロフェノール]、4, 4'- [ (4-フルオロフェニル) メチレン] ビス [2-フルオロフェノール]、4, 4'-メチレンビス [2, 6-ジフルオロフェノール]、4, 4'- (4-フルオロフェニル) メチレンビス [2, 6-ジフルオロフェノール]、2, 6-ビス [ (2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル) メチル] -4-フルオロフェノール、2, 6-ビス [ (4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル) メチル] -4-フルオロフェノール、2, 4-ビス [ (3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル) メチル] -6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式 (2) ~ (4) と同様のものが挙げられる。

【0091】好適に用いられる溶解阻止剤の具体例としては、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ [ (1, 1'-ビフェニル) -4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4, 4'- [2, 2, 2-トリフルオロ-1- (トリフルオロメチル) エチリデン] ビスフェノール-4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス (4- (2'-テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン、ビス (4- (2'-テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) メタン、ビス (4-tert-ブトキシフェニル) メタン、ビス (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) メタン、ビス (4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) メタン、ビス (4- (1'-エトキシエトキシ) フェニル) メタン、ビス (4- (1'-エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、2, 2-ビス (4'- (2''-テトラヒドロピラニルオキシ) ) プロパン、2, 2-ビス (4'- (2''-テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4'-tert-ブトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4'- (1''-エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4'- (1''-エトキシプロピルオキシ) フェニル) プロパン、4, 4-ビス (4'- (2''-テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4'- (2''-テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4'-tert-ブトキシフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4'- (1''-エトキシエトキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4'-

(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル) 吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1, 1-tert-ブチル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサノカルボン酸tert-ブチル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸tert-ブチル、コール酸tert-ブチル、デオキシコール酸tert-ブチル、アダマンタンカルボン酸tert-ブチル、アダマンタン酢酸tert-ブチル、1, 1'-ビスシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラtert-ブチル等が挙げられる。

【0092】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0093】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0094】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業

(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0095】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間加熱処理(プリベーク)する。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間必要に応じて加熱処理(ポストエクスポージャーベーク;PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。

【0096】なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF<sub>2</sub>、146nmのKr<sub>2</sub>、134nmのKrAr、121nmのAr<sub>2</sub>等のエキシマレーザー、軟X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0097】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【合成例1】 下記モノマー1、下記モノマー2、下記モノマー3との共重合

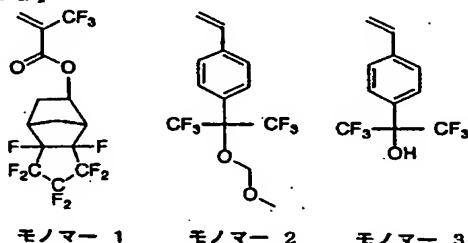
500mLのフラスコ中で25.1gの下記モノマー1と下記モノマー2の18.8g、21.6gの下記モノマー3をトルエン200mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を0.6g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0098】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶か

し、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた45.0gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が13,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、モノマー1:モノマー2:モノマー3のモル含有比が31:29:40であった。

【0099】

【化11】



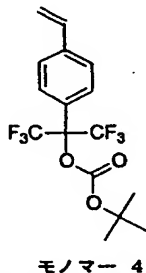
【0100】【合成例2】 モノマー1、下記モノマー4、モノマー3の共重合

500mLのフラスコ中で1.3gのモノマー1と21.6gの下記モノマー4及び32.4gのモノマー3をトルエン200mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.6g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0101】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた52gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が14,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、モノマー1、モノマー4、モノマー3の含有比が10:32:58の比で含むものであることがわかった。

【0102】

【化12】



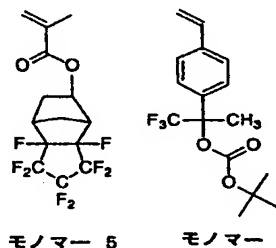
【0103】【合成例3】 下記モノマー5、モノマー4、下記モノマー6、モノマー3共重合

500mLのフラスコ中で14.6gの下記モノマー5、14.4gのモノマー4、12.2gの下記モノマー6及び21.6gのモノマー3をトルエン200mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.5g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0104】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた44gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が14,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.5の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、モノマー5、モノマー4、モノマー6、モノマー3の含有比は21:21:19:39であることがわかった。

【0105】

【化13】



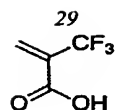
【0106】【合成例4】 モノマー1、モノマー4、モノマー3、下記モノマー7の共重合

500mLのフラスコ中で13gのモノマー1と21.6gの下記モノマー4及び32.4gのモノマー3、5gのモノマー7をトルエン200mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.6g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0107】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた52gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が14,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、モノマー1、モノマー4、モノマー3、モノマー7の含有比が10:30:54:6の比で含むものであることがわかった。

【0108】

【化14】



モノマー 7

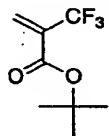
【0109】【比較例1】 下記モノマー8、モノマー3の共重合

500mLのフラスコ中で12gの下記モノマー8と37gのモノマー3をトルエン200mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.6g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0110】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた39gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が15,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、モノマー8、モノマー3の含有比が34:66の比で含むものであることがわかった。この共重合の組み合わせは、環状構造を持たない酸不安定性のモノマー8と酸不安基を持たない含フッ素スチレンの組み合わせであり、本発明の高分子化合物とは明らかに異なっている。

【0111】

【化15】



モノマー 8

【0112】【評価例】

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)20gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1.10の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例2のポリマーとした。同様に、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー2、メタ/パラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例3のポリマーとし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

【0113】ポリマー溶液をMgF<sub>2</sub>基板にスピンコーティングして塗布後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100nmのポリマー膜をM

30

g F<sub>2</sub>基板上に作製した。この基板を真空紫外光度計(日本分光製、VUV-200S)に設置し、248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0114】レジスト調製及び露光

上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30(Brewer Science社製)を55nmの膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。これにF<sub>2</sub>エキシマレーザー(リソテック社、VUVES)で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに120℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をE<sub>th</sub>として、レジストの感度、そのときの傾きのtanθをγとして求めた。

【0115】耐ドライエッチング性の試験

20 ポリマー2gにPGMEA10gを溶解させて0.2μmサイズのフィルターで濾過したポリマー溶液をSi基盤にスピンコートで製膜し、300nmの厚さの膜にし、2系統の条件で評価した。

【0116】(1) CHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

30	チャンバー圧力	40.0Pa
	RFパワー	1,300W
	ギャップ	9mm
	CHF <sub>3</sub> ガス流量	30ml/min
	CF <sub>4</sub> ガス流量	30ml/min
	Arガス流量	100ml/min
	時間	60sec

【0117】(2) Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>系ガスでのエッチング試験

40 日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置LE-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

	チャンバー圧力	40.0Pa
	RFパワー	300W
	ギャップ	9mm
	Cl <sub>2</sub> ガス流量	30ml/min
	BCl <sub>3</sub> ガス流量	30ml/min
	CHF <sub>3</sub> ガス流量	100ml/min
	O <sub>2</sub> ガス流量	2ml/min
	時間	60sec

【0118】

【表1】

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
合成例1	99	84	60
合成例2	99	85	58
合成例3	99	83	56
合成例4	99	86	59
比較例1	99	89	49
比較例2	90	5	15
比較例3	82	6	17

【0119】

【表2】

ポリマー 重量部	酸発生剤 重量部	塩基性化合物 重量部	溶解阻止剤 重量部	溶媒 重量部	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> ) Eth	γ
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)		PGMEA (1,000)	10	12.8
合成例2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)		PGMEA (1,000)	10	13.6
合成例3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)		PGMEA (1,000)	9	13.4
合成例4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)		PGMEA (1,000)	10	12.9
合成例2 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)		PGMEA (1,000)	10	15.0
合成例2 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.1)		PGMEA (1,000)	11	13.8
合成例2 (100)	PAG1 (2)	AAA (0.1)		PGMEA (1,000)	10	13.3
合成例2 (100)	PAG1 (2)	AACN (0.1)		PGMEA (1,000)	9	14.7
合成例2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DR11 (10)	PGMEA (1,000)	8	9.6
合成例2 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)		PGMEA (1,000)	10	15.9
比較例1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)		PGMEA (1,000)	20	7.6
比較例2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)		PGMEA (1,000)	感度なし 膜厚が0ま で減少せず に硬化した	—

【0120】

【表3】

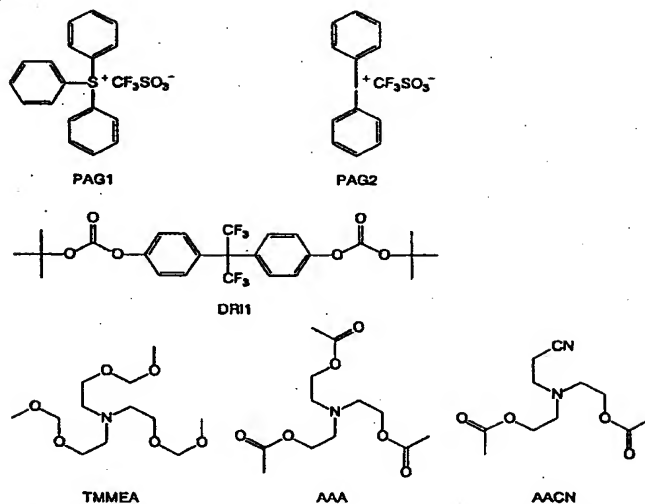
ポリマー名	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系ガス エッチング 速度 (nm/min.)	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系ガス エッチング速度 (nm/min.)
合成例1ポリマー	101	105
合成例2ポリマー	99	110
合成例3ポリマー	93	102
合成例4ポリマー	98	105
比較例1ポリマー	121	125

【0121】

【化16】

33

34



【0122】表1より本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F<sub>2</sub> (157nm) の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、VUV ES露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。さらに表3より比較例1のポリマーと比べて高い耐ドライエッチング性と高い感度を兼ね備えることがわかった。

#### 【0123】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れているうえに、特定の環状構造を有するフッ素化アルキル基を含むアクリル酸エステル系

モノマー、酸不安定基を有した含フッ素スチレン、含フッ素スチレンの3成分、すなわちフッ素を含有しかつ環状構造を有した構成単位を必須成分とした共重合体をベース樹脂に用いることにより、レジストの透明性が向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

フロントページの続き

- (72) 発明者 大谷 充孝  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
- (72) 発明者 宮澤 寛  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
- (72) 発明者 堤 憲太郎  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
- (72) 発明者 前田 一彦  
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内
- (72) 発明者 原田 裕次  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
- (72) 発明者 畠山 潤  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

- (72) 発明者 河合 義夫  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
- (72) 発明者 笹子 勝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72) 発明者 遠藤 政孝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72) 発明者 岸村 眞治  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内



F ターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AA09 AB16 AC08  
AD03 BE00 BG00 CC03 CC20  
FA03 FA12 FA17  
4J100 AB07Q AB07R AC53Q AC53R  
AL08P AL16P AL26P BA02Q  
BA03Q BA03R BA04Q BA05Q  
BA06Q BA11Q BA12Q BA15Q  
BA28Q BA35Q BA40Q BB07P  
BB18Q BB18R BC03Q BC04Q  
BC09Q BC12P BC12Q BC21Q  
BC52Q BC54Q BC58Q CA05  
JA38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**